



#4

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **FUJITA, Nao et al.**

Serial No.: **09/938,310**

Filed: **August 24, 2001**

P.T.O. Confirmation No.: 1067

FOR: **METHOD FOR PURIFICATION OF VINYL POLYMERS**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

November 30, 2001

Sir:

The benefit of the filing date **August 25, 2000** of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2000-254842 , filed August 25, 2000

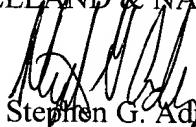
Japanese Appln. No. 2000-254841, filed August 25, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully Submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,
McLELAND & NAUGHTON, LLP


Stephen G. Adrian
Attorney for Applicants
Reg. No. 32,878

SGA/srb

Atty. Docket No. **011059**
Suite 1000
1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
W(202) 659-2930; F(202) 887-0357



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月25日

出願番号
Application Number:

特願2000-254841

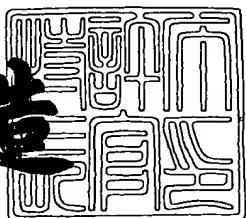
出願人
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

2001年 9月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3085463

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-3997

【提出日】 平成12年 8月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 12/00
C08F 20/18

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学
工業株式会社機能性材料R Dセンター神戸研究所

【氏名】 藤田 直

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学
工業株式会社機能性材料R Dセンター神戸研究所

【氏名】 北野 健一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学
工業株式会社機能性材料R Dセンター神戸研究所

【氏名】 中川 佳樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビニル系重合体の精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体の精製方法であって、ビニル系重合体を還元剤と接触させることを特徴とする精製方法。

【請求項2】 分子内に少なくとも1個アルケニル基を有するビニル系重合体又は該ビニル系重合体を製造する工程の途中で得られる中間生成物の精製方法において、還元剤を用いることを特徴とする精製方法。

【請求項3】 還元剤が金属であることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項4】 金属がアルカリ金属またはアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項3に記載の精製方法。

【請求項5】 金属がアルミニウムまたは亜鉛であることを特徴とする請求項3に記載の精製方法。

【請求項6】 還元剤が金属水素化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項7】 金属水素化物がアルミニウム水素化物であることを特徴とする請求項6に記載の精製方法。

【請求項8】 金属水素化物が有機スズ水素化物であることを特徴とする請求項6に記載の精製方法。

【請求項9】 金属水素化物がケイ素水素化物であることを特徴とする請求項6に記載の精製方法。

【請求項10】 還元剤がホウ素水素化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項11】 還元剤がヒドラジンであることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項12】 還元剤がジイミドであることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項13】 還元剤がリンまたはリン化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項14】 還元剤が水素であることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項15】 還元剤がアルデヒドであることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項16】 還元剤が硫黄または硫黄化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の精製方法。

【請求項17】 硫黄化合物がロンガリットであることを特徴とする請求項16に記載の精製方法。

【請求項18】 硫黄化合物がハイドロサルファイトであることを特徴とする請求項16に記載の精製方法。

【請求項19】 硫黄化合物が二酸化チオ尿素であることを特徴とする請求項16に記載の精製方法。

【請求項20】 分子内に少なくとも1個アルケニル基を有するビニル系重合体が、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるものであることを特徴とする請求項2～19のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項21】 アルケニル基がビニル系重合体の分子鎖末端に存在することを特徴とする請求項2～20のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項22】 請求項21に記載のビニル系重合体が、原子移動ラジカル重合において重合中あるいは重合終了後に重合性の低い炭素-炭素二重結合を2個以上有する化合物を添加することにより製造されることを特徴とする精製方法。

【請求項23】 ビニル系重合体をヒドロシリル化反応性組成物の一成分として用いるためのビニル系重合体の精製方法であって、還元剤処理を特徴とする精製方法。

【請求項24】 ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体である請求項1～23のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項25】 ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体である請求項1～24のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項26】 ビニル系重合体がアクリル酸ブチル系重合体である請求項1～25のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項27】 ビニル系重合体の数平均分子量が500～100000である請求項1～26のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項28】 ビニル系重合体の分子量分布の値が1.8未満である請求項1～27のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項29】 遷移金属錯体の中心金属が周期律表第8族、9族、10族、または11族元素である請求項1～28のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項30】 遷移金属錯体の中心金属が鉄、ニッケル、ルテニウム又は銅である請求項1～29のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項31】 遷移金属錯体の中心金属が銅である請求項1～30のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項32】 原子移動ラジカル重合の触媒配位子としてポリアミン化合物を用いることを特徴とする請求項1～31のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項33】 原子移動ラジカル重合の触媒配位子としてトリアミン化合物を用いることを特徴とする請求項1～32のいずれか一項に記載の精製方法。

【請求項34】 請求項1～33のいずれか一項に記載の精製方法により得られるビニル系重合体。

【請求項35】 請求項1～33のいずれか一項に記載の精製方法により得られるビニル系重合体を含有するヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項36】 (A) 請求項1～33のいずれか一項に記載の精製方法により得られる分子内にアルケニル基を有するビニル系重合体、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有するヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項37】 B成分が分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物である請求項36記載のヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項38】 B成分が架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物である請求項36記載のヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項39】 さらに白金触媒を含有する請求項35～38のいずれか一項に記載のヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項40】 請求項38または39記載のヒドロシリル化反応性組成物をヒドロシリル化させて得られる架橋性シリル基を有するビニル系重合体。

【請求項41】 架橋性シリル基が加水分解性シリル基である請求項40に記載のビニル系重合体。

【請求項42】 加水分解性シリル基が、ヒドロシリル基又はアルコキシリル基である請求項41に記載のビニル系重合体。

【請求項43】 請求項40～42のいずれか一項に記載のビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はビニル系重合体の精製方法、ビニル系重合体、ヒドロシリル化反応性組成物及び硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ヒドロシリル化反応は官能基変換や、架橋反応等に利用され、工業的に非常に有用な反応の一つである。例えば、分子鎖の末端に官能基としてアルケニル基を有する重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、架橋硬化し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えること、また、末端にアルケニル基を有する重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシリル基含有化合物を反応させることにより、架橋性シリル基を末端に有する重合体が製造されることが知られている。これらのヒドロシリル化反応は加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。特に、遷移金属触媒を用いると触媒量でヒドロシリル化を迅速に進めることができることが知られている。

【0003】

一方、重合体の精密合成法としてリビング重合法が一般的に知られている。リビング重合は分子量、分子量分布のコントロールが可能であるというだけでなく、末端構造が明確な重合体が得られる。従って、リビング重合は重合体末端に官能基を導入する有効な方法の一つとして挙げられる。最近、ラジカル重合においても、リビング重合が可能な重合系が見いだされ、リビングラジカル重合の研究が活発に行われている。特に原子移動ラジカル重合を利用することにより分子量分布の狭いビニル系重合体が得られる。原子移動ラジカル重合の例として有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒とする重合系が挙げられる。（例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、原子移動ラジカル重合で製造されるビニル系重合体には重合触媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性等の問題が生ずることがある。例えば、原子移動ラジカル重合法を利用して製造された末端にアルケニル基を有するビニル系重合体においては残存触媒等がヒドロシリル化反応の触媒毒として働くため、ヒドロシリル化反応が阻害され、高価な遷移金属触媒が多く必要になることがあるという問題が生じた。

【0005】

本発明者らは、原子移動ラジカル重合で得られるビニル系重合体を吸着剤に接觸させ精製することによりヒドロシリル化活性が向上することを見出した（特開平11-193307）。しかし、その際の吸着剤使用量が多くなることがあり、廃棄による環境への負荷、吸着剤による精製コストのアップ等が問題として生ずる。本発明はこの課題を解決し、経済的かつ効率的なビニル系重合体の精製方法、ヒドロシリル化反応性重合体及び組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

(1) 本発明は、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体の精製方法であって、還元剤を用いることを特徴とする精製方法である。

(2) また、本発明は、分子内に少なくとも1個アルケニル基を有するビニル系重合体又は該ビニル系重合体を製造する工程の途中で得られる中間生成物の精製方法において、還元剤を用いることを特徴とする精製方法でもある。

(3) また、本発明は、上記の分子内に少なくとも1個アルケニル基を有するビニル系重合体が、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるものであることを特徴とする精製方法でもある。

(4) また、本発明は、ビニル系重合体をヒドロシリル化反応性組成物の一成分として用いるためのビニル系重合体の精製方法であって、還元剤を用いることを特徴とする精製方法でもある。

(5) また、本発明は、上記(1)～(4)の精製方法により得られるビニル系重合体、該重合体を含有するヒドロシリル化反応性組成物でもある。

(6) また、本発明は、(A)上記(1)～(4)の精製方法により得られるアルケニル基を有するビニル系重合体、(B)分子内に少なくとも1.1個のヒドロシリル基を有する化合物を含有する硬化性組成物でもある。

(7) また、本発明は、上記(1)～(4)の精製方法により得られるアルケニル基を有するビニル系重合体と架橋性シリル基を併せ持つヒドロシリル基含有化合物をヒドロシリル化させて得られる架橋性シリル基を有するビニル系重合体でもある。

(8) また、本発明は、上記の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物でもある。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明は、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカ

ル重合を利用して製造されるビニル系重合体の精製方法であって、ビニル系重合体を還元剤と接触させることを特徴とする精製方法であるが、精製されるビニル系重合体は原子移動ラジカル重合を利用して製造されるものに限定されず、その他の製造方法により得られるビニル系重合体であってもよい。

原子移動ラジカル重合

まず始めに原子移動ラジカル重合について詳述する。本発明における原子移動ラジカル重合とは、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合する方法である。具体的には、例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・サエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

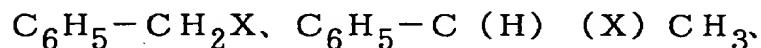
【0008】

また本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu (I) を触媒として用いた時のCu (II) に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作成させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である (Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。

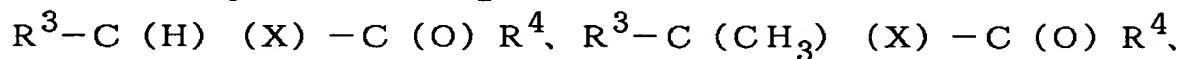
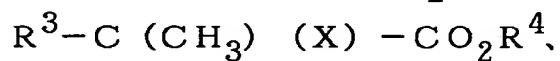
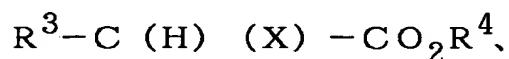
【0009】

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物 (例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物) 、あるいはハロゲン化

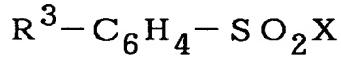
スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^3, R^4 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

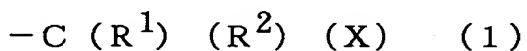


(上記の各式において、 R^3 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0010】

有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤としてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式(1)に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。

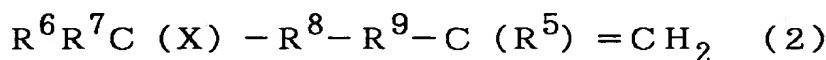


(式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基とともに重合を開始しない特定の反応性官能基を併せ持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の反応性官能基を、他方の主鎖末端に一般式(1)に示す末端構造を有するビニル系重合体が得られる。このような特定の反応性官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシリル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらの反応性官能基の反応性を利用して一段階又は数段階の反応を経ることによりビニル系重合体に他の適当な官能基を導入することができる。

【0011】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。

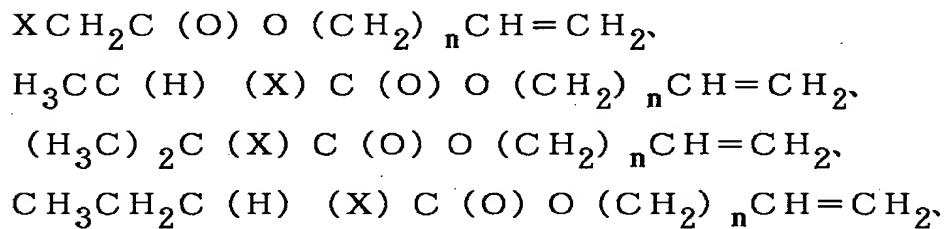


(式中、 R^5 は水素、またはメチル基、 R^6 、 R^7 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^8 は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^9 は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^6 と R^7 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

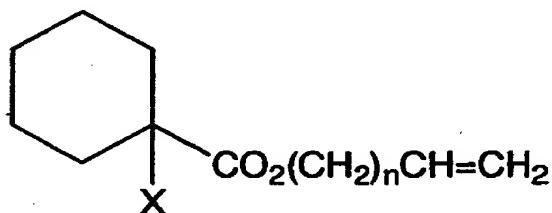
【0012】

一般式(2)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

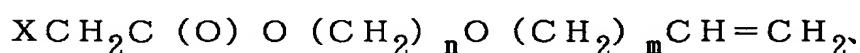


【0013】

【化1】



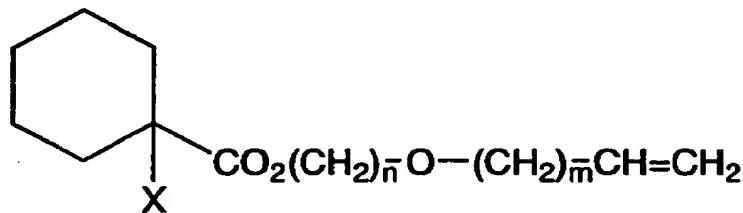
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



$\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

【0014】

【化2】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ 、
 $\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ 、
 $\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)
 $\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ 、
 $\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ 、
 $\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ 、
 $\text{o, m, p-CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$ 、
 $\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2$
²、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$

○, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

○, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

H₂C=C(R⁵)-R⁹-C(R⁶)(X)-R¹⁰-R⁷ (3)

(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁹、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)O-(エステル基)、-C(O)-(ケト基)、または、○-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁸は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0015】

一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、

CH₂=CHCH₂X,

CH₂=C(CH₃)CH₂X,

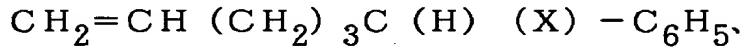
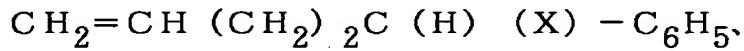
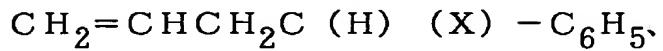
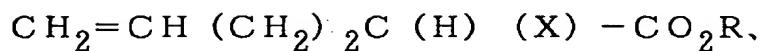
CH₂=CHC(H)(X)CH₃, CH₂=C(CH₃)C(H)(X)CH₃,

CH₂=CHC(X)(CH₃)₂, CH₂=CHC(H)(X)C₂H₅,

CH₂=CHC(H)(X)CH(CH₃)₂,

CH₂=CHC(H)(X)C₆H₅, CH₂=CHC(H)(X)CH₂C₆H₅,

CH₂=CHCH₂C(H)(X)-CO₂R,

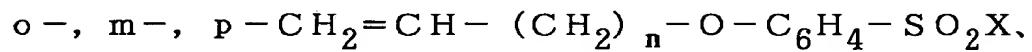
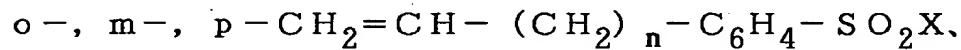


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

等を挙げることができる。

【0016】

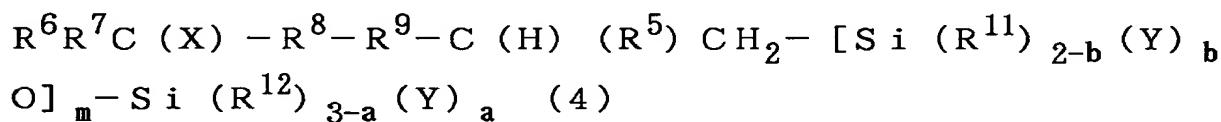
アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)等である。

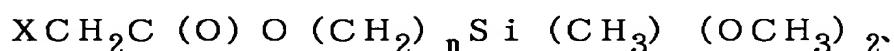
【0017】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。

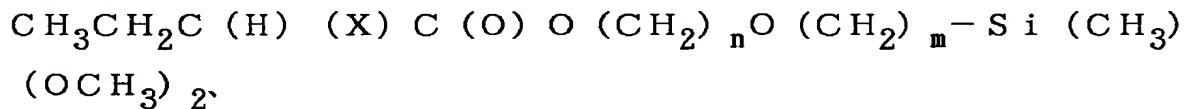
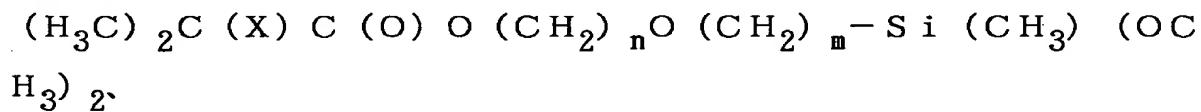
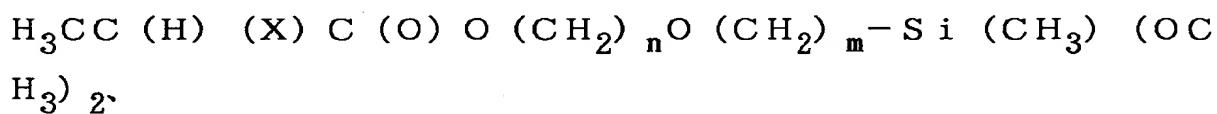
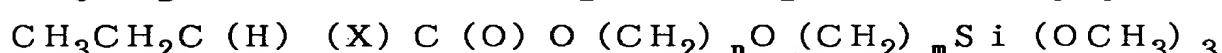
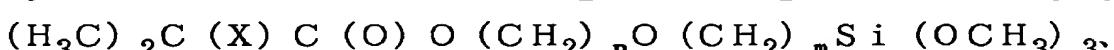


(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、Xは上記に同じ、R¹¹、R¹²は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')₃SiO-(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹¹またはR¹²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする)

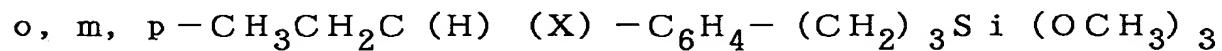
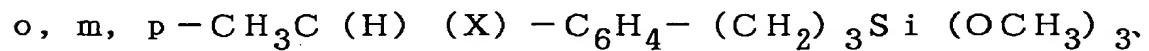
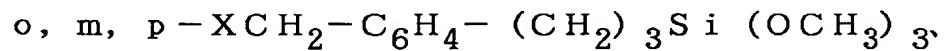
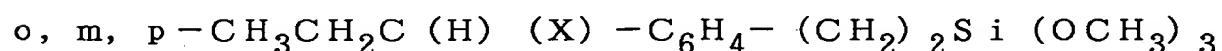
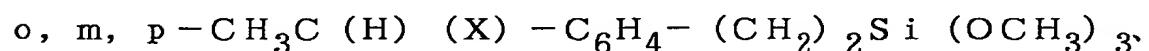
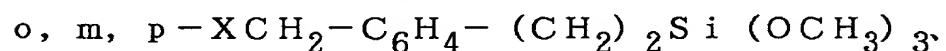
一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数。)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)



o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃

o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0018】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。

【0019】

(R¹²)_{3-a}(Y)_aSi-[OSi(R¹¹)_{2-b}(Y)_b]_m-CH₂-C(H)(R⁵)-R⁹-C(R⁶)(X)-R¹⁰-R⁷ (5)

(式中、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

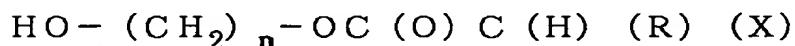
このような化合物を具体的に例示するならば、

$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2C(H)(X)C_6H_5$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$ 、
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ 、
 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。

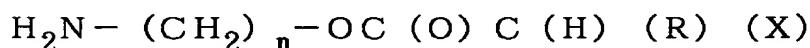
【0020】

上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

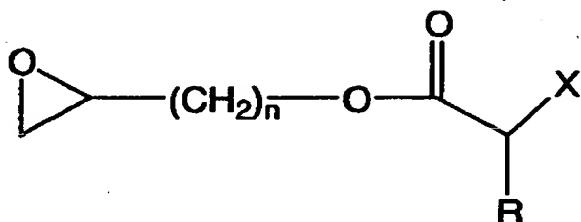


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0021】

【化3】

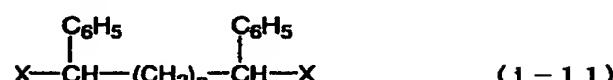
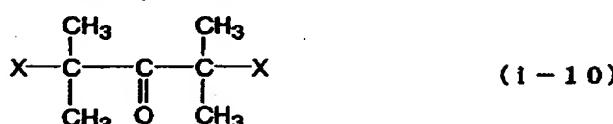
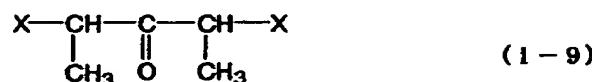
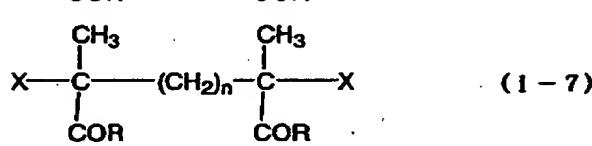
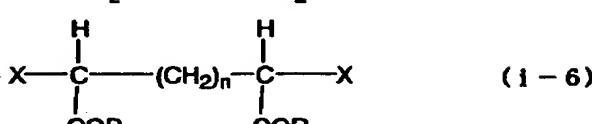
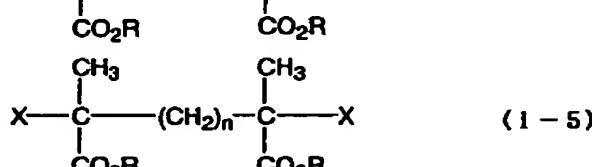
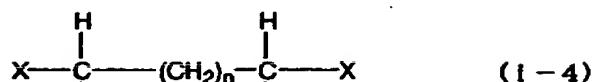
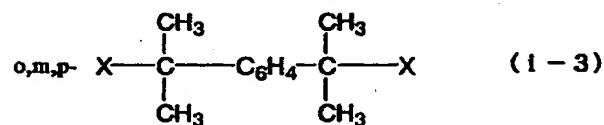
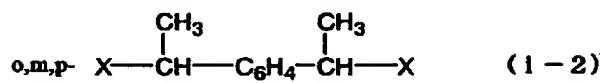
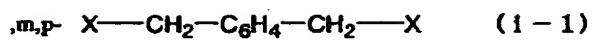


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

反応性官能基を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためにには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

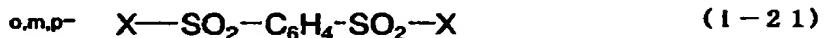
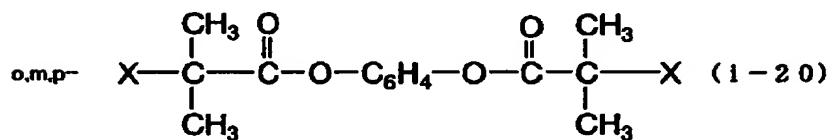
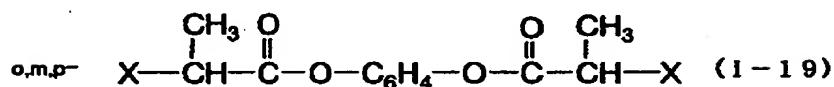
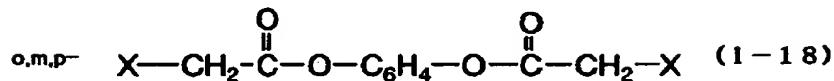
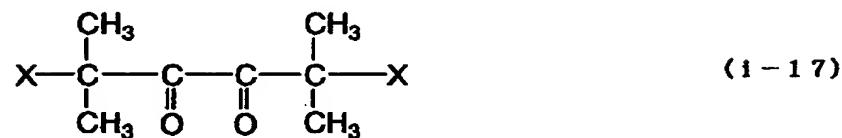
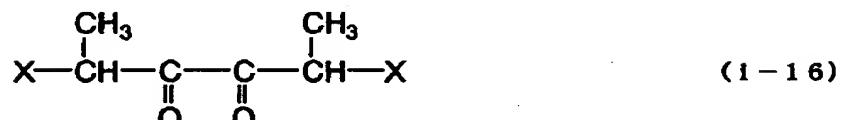
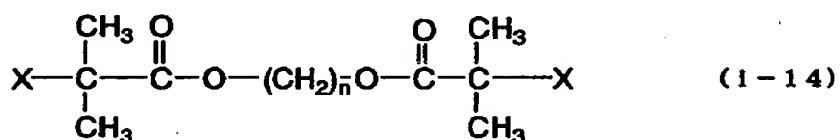
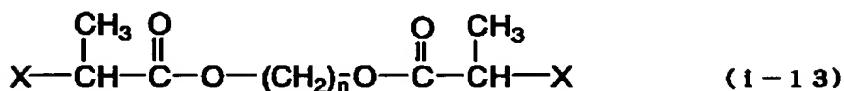
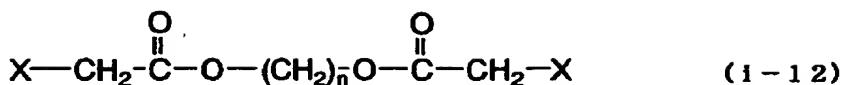
【0022】

【化4】



【0023】

【化5】



等があげられる。

【0024】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が

好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2' -ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスфин錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスфин錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスфин錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスфин錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0025】

この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロ

メチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これら的好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これら的好ましいモノマーが

重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0026】

重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンジエン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンジエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0027】

限定はされないが、重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

ビニル系重合体について

次に本発明におけるビニル系重合体について詳述する。

【0028】

ビニル系重合体は特に限定されないが、好ましくはビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造されるものである。このようなビニル系モノマーとしては特に限定されず、既に例示されたものを用いることができる。これらのビニル系モノマーは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル

酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

【0029】

ビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0030】

ビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500~1,000,000の範囲が好ましく、1000~100,000がさらに好ましい。分子量が低くなりすぎると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、逆に高くなりすぎると、取扱いが困難になる。

【0031】

ビニル系重合体は分子内に反応性官能基を有していてもよい。分子内に反応性官能基を有する場合には側鎖又は分子鎖末端のいずれに存在していてもよい。反応性官能基としては特に限定されないが、例えばアルケニル基、水酸基、アミノ基、架橋性シリル基、重合性炭素-炭素二重結合基等が挙げられる。反応性官能基を一段階もしくは数段階で別の適当な官能基へ変換することもできる。例えば本発明においても水酸基等の反応性官能基を変換することによりアルケニル基を有するビニル系重合体が合成される。

アルケニル基を有するビニル系重合体について

次にアルケニル基を有するビニル系重合体について詳述する。アルケニル基を有するビニル系重合体はヒドロシリル化反応性組成物の成分として用いることが

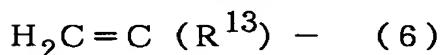
できる。例えば、分子内に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いてヒドロシリル化反応を行うことにより架橋し、硬化物を与える。また、分子内に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体に架橋性官能基を有するヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応させることにより、架橋性官能基を有するビニル系重合体が得られる。

【0032】

アルケニル基を有するビニル系重合体は原子移動ラジカル重合を利用して製造される。

【0033】

本発明におけるアルケニル基は限定はされないが、一般式(6)で表されるものであることが好ましい。



(式中、 R^{13} は水素又は炭素数1～20の有機基を示す。)

一般式(6)において、 R^{13} は水素又は炭素数1～20の有機基である。炭素数1～20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。

—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₂CH₃)_n—CH₃、—C(CH₃)₂—(CH₂)_n—CH₃、—C(CH₃)—(CH₂CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—C₆H₅—C₆H₅(CH₃)、—C₆H₅(CH₃)₂、—(CH₂)_n—C₆H₅、—(CH₂)_n—C₆H₅(CH₃)₂

(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、 R^{13} としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0034】

さらに、限定はされないが、ビニル系重合体のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共に作用するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。

【0035】

アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エカルボニル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

【0036】

アルケニル基はビニル系重合体の分子内に存在すればよいが、本発明の硬化性組成物の硬化物にゴム的な性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、アルケニル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全てのアルケニル基が分子鎖末端に有するものである。

【0037】

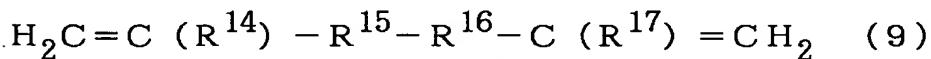
アルケニル基の数は特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためにには、平均して1個以上、好ましくは1.2個以上、より好ましくは1.5個以上である。

【0038】

次にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法について詳述するが、これらの方に限定されるものではない。

【0039】

(A-a) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(9)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{14} は水素またはメチル基を示し、 R^{15} は $-C(O)O-$ または $O-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を示し、 R^{16} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 R^{17} は水素又は炭素数1~20の有機基を示す)

一般式(9)において、 R^{17} は水素又は炭素数1~20の有機基である。炭素数1~20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1~20のアルキル基

、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。

—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—CH(CH₂CH₃)_n—CH₃、—C(CH₃)₂—(CH₂)_n—CH₃、—C(CH₃)—(CH₂CH₃)—(CH₂)_n—CH₃、—C₆H₅、—C₆H₅(CH₃)、—C₆H₅(CH₃)₂、—(CH₂)_n—C₆H₅、—(CH₂)_n—C₆H₅(CH₃)₂

(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、R¹⁷としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0040】

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、ビニル系重合体を硬化させてなる硬化物にゴム的な性質を期待する場合には、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0041】

(A-b) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどの重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

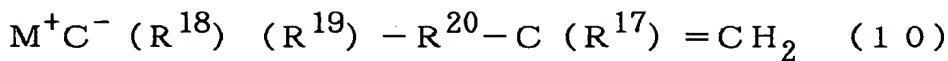
【0042】

(A-c) 原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0043】

(A-d) 原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

【0044】



(式中、 R^{17} は上記に同じ。 R^{18} 、 R^{19} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{20} は直接結合、または炭素数1～10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す。)

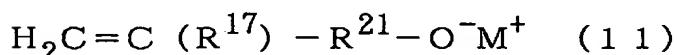
R^{18} 、 R^{19} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ （エステル基）、 $-C(O)R$ （ケト基）、 $-CON(R_2)$ （アミド基）、 $-COSR$ （チオエステル基）、 $-CN$ （ニトリル基）、 $-NO_2$ （ニトロ基）等が挙げられるが、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。なお、置換基 R は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0045】

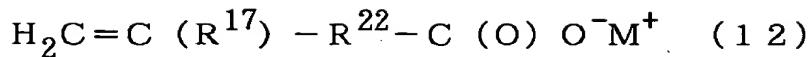
(A-e) 原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0046】

(A-f) 原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるようなアルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{21} は炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)
などが挙げられる。

【0047】

(A-a) から (A-f) の方法の中でも制御がより容易である点から (A-b)、(A-f) の方法が好ましい。以下に (A-b)、(A-f) の導入方法について詳述する。

ジエン系化合物添加法【(A-b)法】

(A-b) 法は、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体に重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物（以下、「ジエン系化合物」という。）を反応させることを特徴とする。

【0048】

ジエン系化合物の少なくとも2つのアルケニル基は互いに同一又は異なっていてもよい。アルケニル基としては末端アルケニル基 [$CH_2=C(R)-R'$ ；
 R は水素又は炭素数1～20の有機基、 R' は炭素数1～20の有機基であり、
 R と R' は互いに結合して環状構造を有していてもよい。] 又は内部アルケニル基 [$R'-C(R)=C(R)-R'$ ； R は水素又は炭素数1～20の有機基、
 R' は炭素数1～20の有機基であり、二つの R （若しくは二つの R' ）は互いに同一であってもよく異なっていてもよい。二つの R と二つの R' の二つの置換基のうちいずれか二つが互いに結合して環状構造を有していてもよい。] のいずれでもよいが、末端アルケニル基がより好ましい。 R は水素又は炭素数1～20の有機基であるが、炭素数1～20の有機基としては炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましい。これらの中でも R としては水素又はメチル基が特に好ましい。

【0049】

また、ジエン系化合物のアルケニル基のうち、少なくとも2つのアルケニル基が共役していてもよい。

【0050】

ジエン系化合物の具体例としては例えば、イソプレン、ピペリレン、ブタジエン、ミルセン、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン等が挙げられるが、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエンが好ましい。

【0051】

ビニル系モノマーのリビングラジカル重合を行い、得られた重合体を重合系より単離した後、単離した重合体とジエン系化合物をラジカル反応させることにより、目的とする末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることも可能であるが、重合反応の終期あるいは所定のビニル系モノマーの反応終了後にジエン系化合物を重合反応系中に添加する方法が簡便であるのでより好ましい。

【0052】

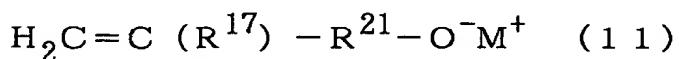
ジエン系化合物の添加量は、ジエン系化合物のアルケニル基のラジカル反応性によって調節する必要がある。2つのアルケニル基の反応性に大きな差があるときには重合成長末端に対してジエン系化合物は当量又は小過剰量程度でもよいが、2つのアルケニル基の反応性が等しい又はあまり差がないときには2つのアルケニル基の両方が反応し、重合末端同士がカップリングするので、ジエン系化合物の添加量は重合体生長末端に対して過剰量であることが好ましく、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

求核置換法 [(A-f) 法]

(A-f) 法は原子移動ラジカル重合により得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、アルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換することを特徴とする。

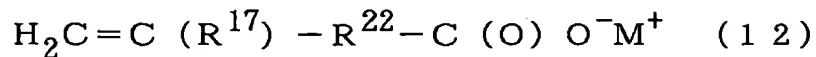
【0053】

アルケニル基を有するオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンとしては特に限定されないが、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるものが挙げられる。



(式中、R¹⁷、M⁺は上記に同じ。R²¹は炭素数1～20の2価の有機基で1個

以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 R^{17} 、 M^+ は上記に同じ。 R^{22} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの具体例としては、例えばアンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1~1.2当量である。

【0054】

上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、アリルアルコール等のアルケニルアルコールの塩；エチレングリコールモノアリルエーテル等のアリロキシアルコール類の塩；アリルフェノール、アリロキシフェノール等のアルケニル基含有フェノール性水酸基塩；10-ウンデシレン酸、4-ペンテン酸、ビニル酢酸等のアルケニル基含有カルボン酸塩；等が挙げられる。

【0055】

M^+ は対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

【0056】

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの使用量は、ハロゲンに対して過剰量であればよく、好ましくは1~5当量、より好ましくは1~2当量、更に好ましくは1.0~1.2当量である。

【0057】

この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、比較的極性の高い溶媒が好ましく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンジエン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中でもアセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル等の極性溶媒がより好ましい。反応温度は限定されないが、一般に0～150℃、より好ましくは室温～100℃である。

【0058】

また、反応促進剤として反応系にアミン類、アンモニウム塩、クラウンエーテル類等を添加してもよい。

【0059】

オキシアニオン又はカルボキシレートアニオンの代りに前駆体であるアルコール又はカルボン酸を用いて反応系中で塩基と作用させることによりオキシアニオン又はカルボキシレートアニオンを調製してもよい。

【0060】

ビニル系重合体の側鎖又は主鎖中にエステル基が存在する場合には求核性の高いオキシアニオンを用いるとエステル交換を引き起こす可能性があるので求核性の低いカルボキシレートアニオンを用いることがより好ましい。

水酸基からアルケニル基への変換方法

アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも

1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。

【0061】

(A-g) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基にナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0062】

(A-h) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基にアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法。

【0063】

(A-i) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に(メタ)アクリル酸クロリド、10-ウンデセン酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

【0064】

(A-j) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基にアクリル酸、ペンテン酸、10-ウンデセン酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法。

【0065】

(A-k) 水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基にアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる方法。アルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物としては特に限定されないが、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが挙げられる。

【0066】

ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トルイレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トルイレンジイソ

シアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用しうるほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0067】

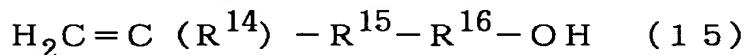
よりすぐれた耐候性を生かすためには、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

水酸基を有するビニル系重合体の合成方法

(B) および (A-g) ~ (A-j) の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0068】

(B-a) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式(15)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0069】

(B-b) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

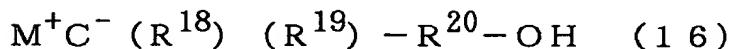
【0070】

(B-f) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲ

ン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0071】

(B-g) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(16)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、は上記に同じ)

R¹⁸、R¹⁹の電子吸引基としては、-CO₂R(エステル基)、-C(O)R(ケト基)、-CON(R₂)(アミド基)、-COSR(チオエステル基)、-CN(ニトリル基)、-NO₂(ニトロ基)等が挙げられるが、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNが特に好ましい。なお、置換基Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。

【0072】

(B-h) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0073】

(B-i) 原子移動ラジカル重合で得られる末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば一般式(17)あるいは18に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



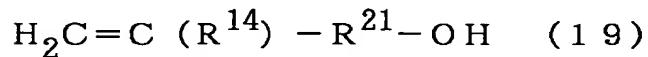
(式中、R²¹およびM⁺は前記に同じ)



(式中、R²²およびM⁺は前記に同じ)

M^+ 、反応条件、溶媒等については (A-f) の説明で述べたものすべてを好適に用いることができる。

(B-j) 原子移動ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。このような化合物としては特に限定されないが、一般式 (19) に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 R^{14} および R^{21} は上述したものと同様である。)

上記一般式 (19) に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

【0074】

(B-a) から (B-j) の合成方法のなかでも制御がより容易である点から (B-b)、(B-i) の方法が好ましい。

還元剤処理について

次に還元剤処理について詳述する。本発明の精製法は、還元剤とビニル系重合体を接触させることを特徴とする。また本発明の還元剤処理はビニル系重合体をヒドロシリル化反応性組成物の一成分として用いるためのビニル系重合体の精製方法でもある。本精製法は原子移動ラジカル重合法以外の製造方法により得られるビニル系重合体に対しても行うことができる。

【0075】

本精製法で用いる還元剤を以下に例示するが、本発明はこれらの還元剤に限定されるものではない。

(C-a) 金属。具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属類；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属類；アルミニウム；亜鉛などが挙げられる。またこれらの金属は水銀との合金（アマルガム）の状態であってもよい。

(C-b) 金属水素化物。具体例としては、水素化ナトリウム；水素化ゲルマニ

ウム；水素化タングステン；水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素アルミニウムナトリウム、水素化トリエトキシアルミニウムナトリウム、水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウム等のアルミニウム水素化物；水素化トリフェニルスズ、水素化トリ-*n*-ブチルスズ、水素化ジフェニルスズ、水素化ジ-*n*-ブチルスズ、水素化トリエチルスズ、水素化トリメチルスズなどの有機スズ水素化物などが挙げられる。

（C-c）ケイ素水素化物。具体的としては、トリクロロシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、ジフェニルシラン、フェニルシラン、ポリメチルヒドロシロキサンなどが挙げられる。

（C-d）ホウ素水素化物。具体的には、ボラン、ジボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリメトキシホウ酸ナトリウム、硫化水素化ホウ素ナトリウム、シアン化水素化ホウ素ナトリウム、シアン化水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素リチウム、水素化トリエチルホウ素リチウム、水素化トリ-*s*-ブチルホウ素リチウム、水素化トリ-*t*-ブチルホウ素リチウム、水素化ホウ素カリシウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素亜鉛、水素化ホウ素テトラ-*n*-ブチルアンモニウムなどが挙げられる。

（C-e）窒素水素化物。具体的には、ヒドラジン、ジイミドなどが挙げられる。

（C-f）リン化合物。具体的には、ホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ヘキサメチルホスフォラストリアミド、ヘキサエチルホスフォラストリアミドなどが挙げられる。

（C-g）水素。

（C-h）アルデヒド。具体的には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ギ酸などが挙げられる。

（C-i）硫黄。

（C-j）ロンガリット。ロンガリットとはスルホキシル酸塩のホルムアルデヒド誘導体であり、 $\text{MSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ で表される。具体的には、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート、亜鉛ホルムアルデヒドスルホキシレートなどが挙げ

られる。

(C-k) ハイドロサルファイト。ハイドロサルファイトとは次亜硫酸ナトリウムまたは次亜硫酸ナトリウムのホルムアルデヒド誘導体の総称である。

(C-1) 二酸化チオ尿素。

などが挙げられる。

【0076】

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもかまわない。これらの中でも取り扱いの容易さや重合体処理後の還元剤の除去の容易さから、(C-j) のロンガリット～(C-1) 二酸化チオ尿素の還元剤が好ましい。

【0077】

還元剤と接触させる際は無溶剤でも溶剤で希釈しても構わない。希釈溶剤としては一般的なものが使用されてよい。還元剤処理の温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは室温～100℃で行うのがよい。また、還元剤の使用量は、ビニル系重合体100重量部に対して0.01～500重量部の範囲であるが、経済性と操作面から更に好適には0.05～10重量部の範囲であるほうが好ましい。

【0078】

還元剤が固体である場合、還元剤と重合体または重合体溶液の固液接触には様々な実施態様が可能であるが、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式のほか、還元剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、還元剤の移動層に液を通じる移動層式、還元剤を液で流動化して還元を行う流動層式等も利用できる。さらに必要に応じて攪拌による混合分散に加えて、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる諸操作を取り入れることができる。

【0079】

重合体または重合体溶液を還元剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で還元剤を除去し、必要に応じて希釈、水洗を加え、目的とする清澄な重合体溶液を得る。

【0080】

還元剤処理は最終生成物であるビニル系重合体に対して行ってもよく、該ビニ

ル系重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。例えば、原子移動ラジカル重合により得られるアルケニル基を有するビニル系重合体については、該重合体又は該ビニル系重合体を製造するための中間生成物である反応性の高い炭素ハロゲン結合を有するビニル系重合体、水酸基を有するビニル系重合体等のビニル系重合体に対しても還元剤処理を行うことができる。

【0081】

また還元剤とともに、以下に示す活性炭や吸着剤を併用することもできる。還元剤以外の活性炭や吸着剤と併用して処理を行う場合は、還元剤と活性炭や吸着剤を混合して接触させることもできるが、それぞれ別々の工程で接触させてもよい。

吸着処理について

次に吸着処理法について詳述する。

【0082】

活性炭とは大部分が炭素質の炭であり、吸着性は高い。製法は、例えば木材、褐炭、泥炭などを活性化剤として塩化亜鉛やリン酸などで処理して乾留するか、あるいは木炭などを水蒸気で活性化する。通常は粉状あるいは粒状であり、いずれも使用することができる。活性炭の製造過程の結果として、化学賦活炭は酸性を示し、本来水蒸気賦活炭は塩基性を示す。

【0083】

吸着剤として活性炭とともにイオン交換樹脂等の合成樹脂系吸着剤、ゼオライト等の無機系吸着剤などを併用してもよいが、特に無機系吸着剤との併用が好ましい。

【0084】

合成樹脂系吸着剤としてイオン交換樹脂を用いることができる。イオン交換樹脂としては酸性、塩基性イオン交換樹脂の一般的なものが使用されてよい。また、キレート型イオン交換樹脂も使用されてよい。

【0085】

無機系吸着剤は固体酸、固体塩基、又は中性の性格を有し、粒子は多孔質構造を持っているため、吸着能は非常に高い。また、低温から高温まで使用可能であ

ることも特徴の一つである。無機系吸着剤としては特に限定されないが、代表的なものとしてアルミニウム、マグネシウム、ケイ素等を主成分とする単独もしくはこれらを組み合わせたものがある。例えば二酸化珪素；酸化マグネシウム；シリカゲル；シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート；活性アルミナ；酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤；珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミニウム酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤；ドーソナイト類化合物；ハイドロタルサイト類化合物が例示される。

【0086】

ゼオライトには天然産と合成品があるがいずれも使用されてよい。

【0087】

二酸化ケイ素は、結晶性、無定形、非晶質、ガラス状、合成品、天然品などの種類が知られるが、ここでは、粉体状であれば使用することができる。二酸化ケイ素としては、活性白土を酸処理して得られる粘土鉱物から作られるケイ酸、カーブレックスBS304、カーブレックスBS304F、カーブレックス#67、カーブレックス#80（いずれもシオノギ製薬）などの合成ケイ酸が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0088】

また、アルミニウムシリケートとはケイ酸のケイ素の一部がアルミニウムに置換されたもので、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、ケイソウ土等が知られている。この中でも、合成のアルミニウムシリケートは比表面積も大きく吸着能力が高い。合成アルミニウムシリケートとしてはキヨーワード700シリーズ（協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0089】

ハイドロタルサイト類化合物はアルミニウム、マグネシウムの含水水酸化物及び炭酸塩からできている。合成品としてはキヨーワード500シリーズ、キヨーワード1000（いずれも協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0090】

活性炭とともに、酸性吸着剤及び／又は塩基性吸着剤との併用も好ましい。本発明における「酸性（若しくは塩基性）吸着剤」の定義は、「吸着剤の液性が酸性（塩基性吸着剤の場合は塩基性）を示す吸着剤」又は「塩基性化合物（塩基性吸着剤の場合は酸性化合物）に対する吸着能が高い吸着剤」である。併用する吸着剤としては無機系吸着剤が好ましく、上述のものが使用されてよい。例えば、酸性の無機系吸着剤としては酸性白土、活性白土、アルミニウムシリケート等が、塩基性の無機系吸着剤としては例えば活性アルミナ、珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミノ珪酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類化合物が挙げられる。

【0091】

活性炭等の吸着剤は単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。

【0092】

原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体は活性炭と接触させることにより精製することができる。活性炭以外の吸着剤と併用して吸着処理を行う場合は吸着剤を混合して接触させることもできるが、それぞれ別々の工程で接触させてもよい。吸着剤と接触させる際は無溶剤でも溶剤で希釈しても構わない。希釈溶剤としては一般的なものが使用されてよい。吸着剤処理の温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは室温～180℃で行うのがよい。また、吸着剤の使用量は、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～500重量部の範囲であるが、経済性と操作面から更に好適には0.5～10重量部の範囲である。

【0093】

吸着剤と重合体又は重合体溶液の固液接触には様々な実施態様が可能であるが、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式のほか、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式等も利用できる。さらに必要に応じて攪拌による混合分散に加えて、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる諸操作を取り入れることができる。

【0094】

重合体又は重合体溶液を吸着剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて希釀、水洗を加え、目的とする清澄な重合体溶液を得る。

【0095】

吸着処理は最終生成物であるビニル系重合体に対して行えばよいが、該ビニル系重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。例えば、原子移動ラジカル重合により得られるアルケニル基を有するビニル系重合体については該重合体又は該ビニル系重合体を製造するための中間生成物である反応性の高い炭素ハロゲン結合を有するビニル系重合体、水酸基を有するビニル系重合体等のビニル系重合体に対しても吸着処理を行うことができる。

ヒドロシリル化反応性組成物

本発明のヒドロシリル化反応性組成物は前述の吸着処理を行ったビニル系重合体を含有するものである。

【0096】

本発明のヒドロシリル化反応性組成物としては例えば、

(A) 分子内にアルケニル基を有するビニル系重合体、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有するヒドロシリル化反応性組成物が挙げられる。

【0097】

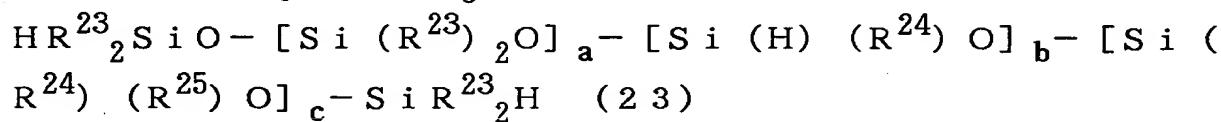
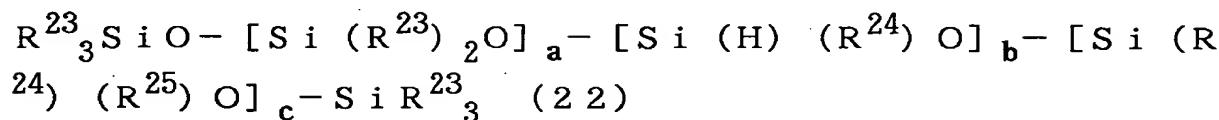
A成分のビニル系重合体は上述の原子移動ラジカル重合を利用して得られる分子内にアルケニル基を有するビニル系重合体であり、上述のものが使用されてよい。B成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。例えば、分子内に少なくとも1. 1個のヒドロシリル基を有する化合物、架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物等が挙げられる。以下に具体的なヒドロシリル化反応性組成物を示す。

<ヒドロシリル化反応性組成物(1)>

B成分が分子内に少なくとも1. 1個のヒドロシリル基を有する化合物である場合には、組成物はヒドロシリル化反応により硬化物を与える。すなわち、ヒドロシリル化反応性組成物は硬化性組成物(硬化性組成物(I))である。

【0098】

このような分子内に少なくとも1. 1個のヒドロシリル基を有する化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式(22)または(23)で表される鎖状ポリシロキサン；

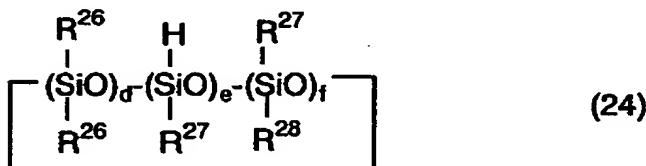


(式中、R²³およびR²⁴は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、R²⁵は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。aは0≤a≤100、bは2≤b≤100、cは0≤c≤100を満たす整数を示す。)

一般式(24)で表される環状シロキサン；

【0099】

【化6】

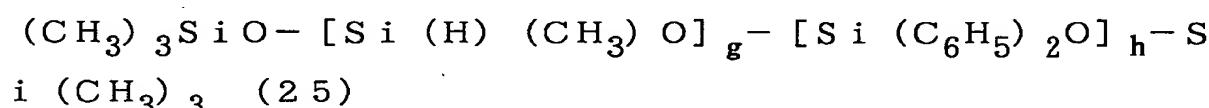


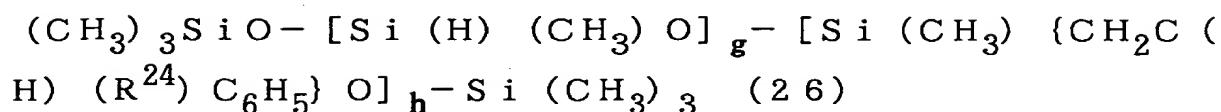
(式中、R²⁶およびR²⁷は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、R²⁸は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。dは0≤d≤8、eは2≤e≤10、fは0≤f≤8の整数を表し、かつ3≤d+e+f≤10を満たす。)

等の化合物を用いることができる。

【0100】

これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式(25)、(26)で表される鎖状シロキサンや、一般式(27)、(28)で表される環状シロキサンが好ましい。

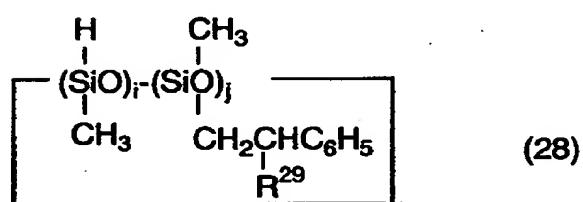
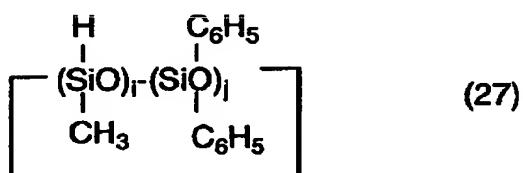




(式中、 R^{24} は水素またはメチル基を示す。 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

【0101】

【化7】



(式中、 R^{29} は水素、またはメチル基を示す。 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ を満たす整数を示す。 C_6H_5 はフェニル基を示す。)

E成分の少なくとも1. 1個のヒドロシリル基を有する化合物としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式(22)から(28)に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルタルート、ジアリルイソフタルート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロ

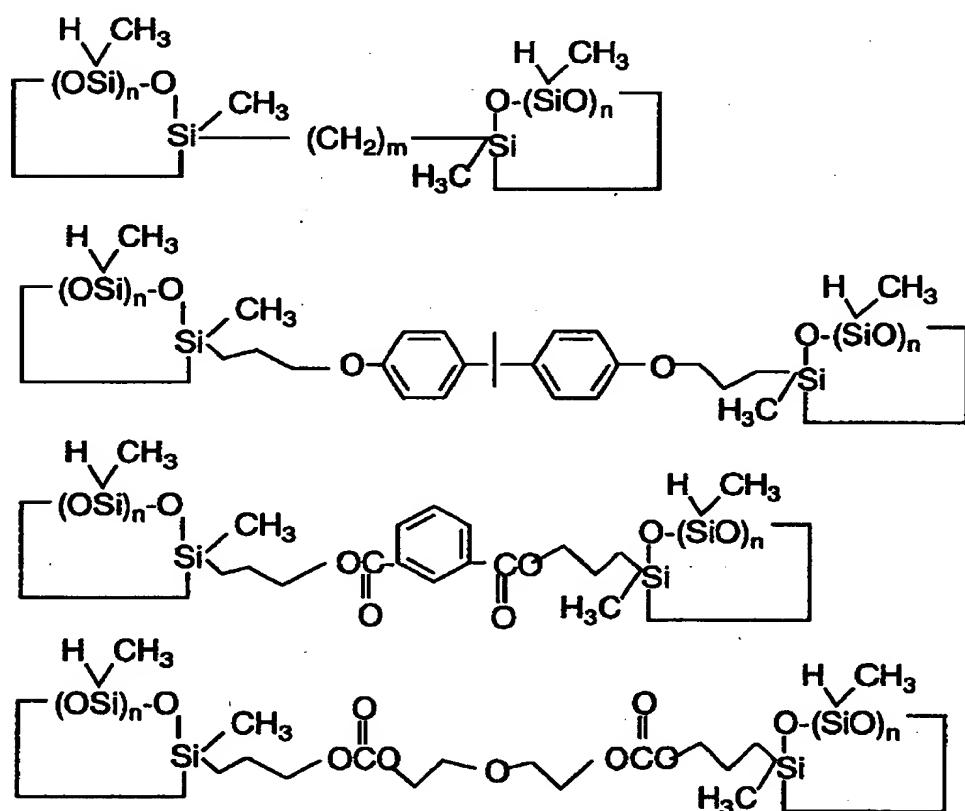
メリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0102】

上記一般式(22)から(28)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらにはビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0103】

【化8】



(nは2~4の整数、mは5~10の整数)

A成分のビニル系重合体とB成分のヒドロシリル基含有化合物は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4である

ことが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さると、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0104】

A成分のビニル系重合体とB成分のヒドロシリル基含有化合物との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0105】

ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*(t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*(t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ-*(t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ-*(t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

【0106】

また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルdehyド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃, RhCl₃, RuCl₃,

IrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 , TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基 1 mol に対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}\text{ mol}$ の範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}\text{ mol}$ の範囲で用いるのがよい。 10^{-8} mol より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので 10^{-1} mol 以上用いないのが好ましい。

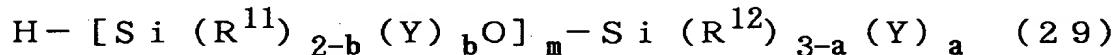
【0107】

硬化温度については特に制限はないが、一般に $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で硬化させるのがよい。これにより短時間で硬化性組成物を得ることができる。

<ヒドロシリル化反応性組成物(2)>

B成分のヒドロシリル基含有化合物として架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物を用いてもよい。

架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式29で示される化合物が例示される。



{式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-(\text{R})'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は0、1、2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+m-b \geq 1$ であることを満足するものとする。}

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、ア

ルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0108】

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。

【0109】

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式30

$$H - Si (R^{12})_{3-a} (Y)_a \quad (30)$$

(式中、 R^{12} 、 Y 、 a は前記に同じ)

で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

【0110】

B成分として上述のヒドロシラン化合物を用いたヒドロシリル化反応性組成物をヒドロシリル化することにより分子内に架橋性シリル基を有するビニル系重合体が得られる。

【0111】

分子内に少なくとも1. 1個架橋性シリル基を有するビニル系重合体は架橋し、硬化物を与える。上記方法により得られる分子内に少なくとも1. 1個架橋性シリル基を有するビニル系重合体及び該ビニル系重合体を含有する硬化性組成物(硬化性組成物(2))も本発明の一つである。

【0112】

本発明の架橋性シリル基としては、一般式31；

$$- [Si (R^{11})_{2-b} (Y)_b O]_m - Si (R^{12})_{3-a} (Y)_a \quad (31)$$

(式中、 R^{11} 、 R^{12} は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3 Si O - (R$

’は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR’は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹¹またはR¹²が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする。}

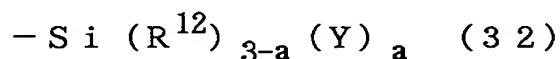
で表される基があげられる。

【0113】

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0114】

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、(a+Σ b)は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なっていてもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式32



(式中、R¹⁰、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

【0115】

本発明の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を硬化させて成る硬化物にゴム的な性質が特に要求される場合には、ゴム弹性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての官能基を分子鎖末端に有するもの

である。

【0116】

A成分のビニル系重合体とB成分の架橋性シリル基を併せ持つヒドロシラン化合物の割合は特に限定されないが、ヒドロシリル基がアルケニル基に対して当量以上であることが好ましい。

【0117】

ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては既に例示したものが使用されてよい。

【0118】

反応温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃、さらに好ましくは80℃～150℃である。

【0119】

硬化性組成物(2)を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 γ -アミノプロピル

トリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、0~10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

＜硬化性組成物＞

上記硬化性組成物(1)、硬化性組成物(2)には、物性を調整するために各種の添加剤、例えば、難燃剤、老化防止材、充填材、可塑剤、物性調整剤、反応希釈剤、接着性付与剤、貯蔵安定性改良剤、溶剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂などを必要に応じて適宜配合してもよい。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0120】

また、ビニル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を適宜用いることができる。

＜充填材＞

配合できる充填材としては、特に限定されないが、強度などの物性を付与するために例えば、微粉末シリカ、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華等の補強性充填材などが挙げられる。補強性充填材は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でもシリカ微粉末が好ましく、湿式製造法等から得られる含水シリカ、および乾式製造法等から得られる乾式シリカなどが用いることができる。これらのうちで組成物に水分が多く含まれると硬化反応時に副反応等が起こる可能性があるため、無水シリカが特に好ましい。更に無水シリカの表面を疎水処理したものが成形に適した流動性を発現しやすいため特に好ましい。また他に、增量あるいは物性調整のために補強性のあまり強くない充填材も用いることができる。

<可塑剤>

配合できる可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

<貯蔵安定性改良剤>

配合できる貯蔵安定性改良剤は、本組成物の貯蔵時の増粘および貯蔵後の硬化速度の著しい変化を抑えることができるものであれば特に限定されず、例えば、ベンゾチアゾール、ジメチルマレート等が挙げられる。

<溶剤>

配合できる溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

＜接着性付与剤＞

配合できる接着性付与剤としては硬化物に接着性を付与するものであれば特に限定されないが、架橋性シリル基含有化合物が好ましく、更にはシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。

【0121】

それらの中でも分子中にエポキシ基、(メタ)アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、カルバメート基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の炭素原子および水素原子以外の原子を有する有機基と架橋性シリル基を併せ持つシランカップリング剤が好ましい。これらを具体的に例示すると、イソシアネート基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類；イソシアヌレート基を有するアルコキシシラン類としては、トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；アミノ基を有するアルコキシラン類としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピ

ルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；メルカプト基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；カルボキシル基を有するアルコキシシラン類としては、 β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ハロゲン基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類等が挙げられる。

【0122】

また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0123】

更にこれらの中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基あるいは(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。これらを更に具体的に例示すると、エポキシ基を有するアルコキシシラン類としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等が、(メタ)アクリル基を有するアルコキシシラ

ン類としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0124】

また、接着性を更に向上させるために、架橋性シリル基縮合触媒を上記接着性付与剤とともに併用することができる。架橋性シリル基縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫等の有機錫化合物、アルミニウムアセチルアセトナート等の有機アルミニウム化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラブロキシチタン等の有機チタン化合物などが挙げられる。

【0125】

シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0126】

上記接着性付与剤は、ビニル系重合体100重量部に対して、0.01~20重量部配合するのが好ましい。0.01重量部未満では接着性の改善効果が小さく、20重量部を越えると硬化物物性に悪影響を与える。好ましくは0.1~10重量部であり、更に好ましくは0.5~5重量部である。

【0127】

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

〈成形方法〉

本発明の硬化性組成物を成形体として用いる場合の成形方法としては、特に限定されず、一般に使用されている各種の成形方法を用いることができる。例えば

、注型成形、圧縮成形、トランフラー成形、射出成形、押し出し成形、回転成形、中空成形、熱成形などが挙げられる。特に自動化、連続化が可能で、生産性に優れるという観点から射出成形によるものが好ましい。また、ガスケットとして用いる場合等には、フランジ面等に塗布した硬化性組成物を未硬化状態で両面から挟み付けた後、硬化させるウェットタイプと、硬化させてから挟み付けるドライタイプの両者が可能である。

＜用途＞

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弹性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等におけるシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弹性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、注型材料、人工大理石、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材等の様々な用途に利用可能である。

【0128】

更に、本発明の硬化性組成物から得られたゴム弹性を示す成形体は、ガスケット、パッキン類を中心に広く使用することができる。例えば自動車分野ではボディ部品として、気密保持のためのシール材、ガラスの振動防止材、車体部位の防振材、特にウインドシールガスケット、ドアガラス用ガスケットに使用することができる。シャーシ部品として、防振、防音用のエンジンおよびサスペンションゴム、特にエンジンマウントラバーに使用することができる。エンジン部品としては、冷却用、燃料供給用、排気制御用などのホース類、エンジンオイル用シール材などに使用することができる。また、排ガス清浄装置部品、ブレーキ部品にも使用できる。家電分野では、パッキン、Oリング、ベルトなどに使用できる。具体的には、照明器具用の飾り類、防水パッキン類、防振ゴム類、防虫パッキン類、クリーナ用の防振・吸音と空気シール材、電気温水器用の防滴カバー、防水パッキン、ヒータ部パッキン、電極部パッキン、安全弁ダイアフラム、酒かん器用のホース類、防水パッキン、電磁弁、スチームオーブンレンジ及びジャー炊飯器用の防水パッキン、給水タンクパッキン、吸水バルブ、水受けパッキン、接続

ホース、ベルト、保温ヒータ部パッキン、蒸気吹き出し口シールなど燃焼機器用のオイルパッキン、Oリング、ドレインパッキン、加圧チューブ、送風チューブ、送・吸気パッキン、防振ゴム、給油口パッキン、油量計パッキン、送油管、ダイアフラム弁、送気管など、音響機器用のスピーカーガスケット、スピーカーエッジ、ターンテーブルシート、ベルト、プーリー等が挙げられる。建築分野では、構造用ガスケット（ジッパーガスケット）、空気膜構造屋根材、防水材、定形シーリング材、防振材、防音材、セッティングブロック、摺動材等に使用できる。スポーツ分野では、スポーツ床として全天候型舗装材、体育館床等、スポーツシューズとして靴底材、中底材等、球技用ボールとしてゴルフボール等に使用できる。防振ゴム分野では、自動車用防振ゴム、鉄道車両用防振ゴム、航空機用防振ゴム、防舷材等に使用できる。海洋・土木分野では、構造用材料として、ゴム伸縮継手、支承、止水板、防水シート、ラバーダム、弾性舗装、防振パット、防護体等、工事副材料としてゴム型枠、ゴムパッカー、ゴムスカート、スポンジマット、モルタルホース、モルタルストレーナ等、工事補助材料としてゴムシート類、エアホース等、安全対策商品としてゴムブイ、消波材等、環境保全商品としてオイルフェンス、シルトフェンス、防汚材、マリンホース、ドレッシングホース、オイルスキマー等に使用できる。その他、板ゴム、マット、フォーム板等にも使用できる。

【0129】

【実施例】

以下に、具体的な実施例を示すが、下記実施例に限定されるものではない。

(製造例1) アルケニル末端ビニル系重合体の製造方法

還流管および攪拌機付きの100mLの丸底フラスコにCuBr (0.375g、2.62mmol) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (5.00mL) を加え、オイルバス中80°Cで30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル (50.0mL、0.349mol) 、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル (0.784g、2.18mmol) を加え、さらに80°Cで25分間攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン (0.0228mL、1.09mmol) (これ以降トリアミンと表す) を加え、反応を開始した。10

分後さらにトリアミンを0.0228mL追加し、15分後からオイルバスを95℃に保ち、攪拌を続けた。70分後さらにトリアミンを0.0228mL追加した。反応開始から150分後、1,7-オクタジエン(12.9mL、0.0872mol)を添加してさらに360分攪拌を続けた。またオクタジエン添加から90分後にトリアミンを0.0456mL、180分後に0.0456mL、270分後に0.0912mL追加した。

【0130】

反応混合物に対して体積比で3倍のトルエンを加えて希釈して固形分を濾別することにより、アルケニル基末端重合体(重合体[1])を含む溶液(重合体溶液[1'])を得た。重合体[1]はGPC測定(ポリスチレン換算)により数平均分子量は30600、分子量分布は1.63であり、重合体1分子当たりに導入された平均のアルケニル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、5.5個であった。

(製造例2)

還流塔および攪拌機付きの50Lの反応釜に、アセトニトリル(2640g)中にCuBr(251.82g、1.76mol)を分散させた懸濁液を仕込み、反応釜内を窒素シールした後65℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(6.0kg)、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル(526.70g、1.46mol)、アセトニトリル(695g)、ペンタメチルジエチレントリアミン(12.0mL、58.5mmol)(これ以降トリアミンと表す)を加え、反応を開始した。80℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(24.0kg)を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(36.0mL、176mmol)を追加した。引き続き80℃で加熱攪拌後、1,7-オクタジエン(6.448kg)、トリアミン(120.0mL、585mmol)を添加し、さらに80℃で4時間加熱攪拌を続けた。その後一時加熱攪拌を中断し、トリアミン(80.0mL、390mmol)を追加して90℃で4時間加熱攪拌を行うことにより、重合体[2]を含有する反応混合物(重合反応混合物[2'])を得た。

重合体[2]はGPC測定(ポリスチレン換算)により数平均分子量は2360

0、分子量分布は1.21であり、重合体1分子当たりに導入された平均のアルケニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.9個であった。

製造例1～2で製造された重合体溶液[1']～[2']に対して表1に示す還元剤を用いて精製を行った。

(実施例1) 重合体溶液[1'] 15mLに、スーパーライトC(1.00g; 三菱ガス化学(株)製、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、粉末)を添加後、室温で3時間攪拌した。固体分を濾別後、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。得られた重合体に対して残存銅量を測定した。結果を表1に示す。

(比較例1) 重合体溶液[1'] 15mLを室温で静置した後、実施例1と同様のろ過を行い、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。得られた重合体に対して残存銅量を測定した。結果を表1に示す。

(実施例2) 重合体溶液[2'] 40mLに、スーパーライトC(2.00g; 三菱ガス化学(株)製、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、粉末)を添加後、室温で3時間攪拌した。固体分を濾別後、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。得られた重合体に対してゲル化時間および残存銅量を測定した。結果を表1に示す。

(比較例2) 重合体溶液[2'] 40mLを室温で静置した後、実施例2と同様のろ過を行い、トルエンを留去することによりビニル系重合体を得た。得られた重合体に対してゲル化時間および残存銅量を測定した。結果を表1に示す。

(銅量測定)

重合体に超高純度硝酸、超高純度硫酸を混合し、マイクロウェーブ分解した。ICP質量分析装置(横河アナリティカルシステムズ(株)製HP-4500)を用いて分解物中の残存銅量を定量し、重合体中に残存する銅量を測定した。

(硬化試験)

重合体と、分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個のα-メチルスチレン残基(具体的には2-フェニルプロピル基、1-メチル-1-フェニルエチル基)を含有する鎖状ポリメチルシロキサン(Si-H値: 3.70mmol/g)

) および0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液(白金濃度 1.3×10^{-5} mmol/l/ μ l)とを室温にて手混ぜし、組成物を得た。そして組成物約0.1gを、130℃のホットプレート上にて空気雰囲気下でかき混ぜながら加熱し、ゲル化するまでの時間(ゲル化時間、単位:秒)を測定した。

【0131】

なお、鎖状ポリメチルシロキサンは、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が1/1.5となる量使用した。また表1中の白金触媒使用量は、アルケニル基にたいする白金触媒の当量(モル比)である。

【0132】

【表1】

表1		処理した重合 溶液	処理剤	Cu量(ppm)	ゲル化時間(秒) (白金触媒量 = 1.2×10^{-2} 当量)		ポリマーの 色調
実施例1	比較例1				(白金触媒量 = 2×10^{-2} 当量)		
実施例2	比較例2	製造例1 製造例2	スーパーライト 未処理	18.0 176	未実施 未実施	未実施 未実施	無色 褐色
			スーパーライト 未処理	45.4 54			淡褐色
				120 >120		51	褐色

実施例1、2のいずれの場合においても、重合体を還元剤処理することで重合体に含有される銅量が低減されていて、また重合体の着色も軽減されている。さらに実施例2において、還元剤処理後は、ヒドロシリル化活性の指標であるゲル化に必要な白金触媒量が少なくなっている。

【0133】

【発明の効果】

本発明によれば、原子移動ラジカル重合により製造されたビニル系重合体を還

元剤処理することにより、ヒドロシリル化活性の改善がされ、該重合体をヒドロシリル化反応性組成物の成分として用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ビニル系重合体をヒドロシリル化反応性組成物の成分として用いるためのビニル系重合体の精製方法を提供する。

【解決手段】 原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体を還元剤処理することによりヒドロシリル化反応性組成物用ビニル系重合体が提供される

【選択図】 なし。

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社